EIN BEITRAG
ZUR
FRAGE DER BESTANDTEILE DES KINO.

INAUGURAL-DISSERTATION
VERFASST UND DER
HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT
DER
KGL. BAYER. JULIUS-MAXIMILIANS-UNIVERSITÄT WÜRZBURG
ZUR
ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE
VORGELEGT VON

HANS THOMA
AUS
SCHWEINFURT A./M.

ACAD.
LUGD. BAT.
BIBL.

WÜRZBURG
C. J. BECKERs UNIVERSITÄTS-BUCHDRUCKEREI
1905.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41507206_0050

Seinem lieben Onkel

Andreas Mechwart v. Belecska

in Verehrung

Gewidmet.

Der bekannte Wiener Organiker Professor Dr. *Hlasiwetz* bedauert in seiner 1865 erschienenen Abhandlung: „Über Harze und deren Zersetzungsprodukte durch schmelzendes Alkali“ lebhaft den Mangel an eingehenderen Untersuchungen der Harze, jener, wie schon ihre ausserordentliche Verbreitung nicht verkennen lässt, im Pflanzenleben eine hervorragende Rolle spielenden Materien.

Wie notwendig ein solcher Hinweis gewesen, das beweisen die von da ab häufiger vorgenommenen Untersuchungen, die nicht nur eine auffallend grosse Zahl von Widersprüchen sonst ganz einwandfreier Autoren ergaben, sondern in noch höherem Masse den Mangel an guten Methoden, Trennung und Isolierung der Bestandteile dieser Gemische zu erzielen, empfinden liessen.

In der Reihe der Harze gehört nun das Kino zu denjenigen, das, obwohl man sich mit ihm schon viel beschäftigte, in seiner Literatur dennoch eine nicht geringe Anzahl von Widersprüchen aufweist. Dieser Umstand bestimmte nun auch Professor Dr. *Medicus,* mich über Kinogummi und zwar über Malabarkino Versuche anstellen zu lassen, und zwar sollte ich nicht sowohl über die Analyse, insoferne man darunter die Prüfung und Wertbestimmung des Harzes versteht, als vielmehr über die Chemie, d. h. über seine Bestandteile und deren Trennungen arbeiten.

Versuch das von Etti gefundene Kinoin aus Malabarkino zu isolieren.

Als erste Aufgabe war gestellt das von *Etti* (Ber. d. deutsch. chem. Gesellschaft 11. 1879) schon einmal nach einem scheinbar ziemlich einfachen Verfahren aus Malabarkino dargestellte Kinoin zu gewinnen. Obwohl ganz genau die Vorschriften *Etti's* eingehalten wurden, gelang es mir trotz Verarbeitung sehr grosser Mengen während eines ganzen Wintersemesters nicht, den gesuchten Körper zu isolieren. Da ich auch im darauffolgenden Sommersemester bei Fortsetzung meiner Versuche keinen Erfolg sah, wollte ich, da ich den Fehler stets bei mir suchte, wissen, wie ein erfahrener Chemiker bei Herstellung dieses Präparates verfahren würde. Ich wandte mich deshalb mit Wissen von Professor *Medicus* an die chemische Fabrik des Herrn Dr. Theodor *Schuchardt.*

Allein auch dieser erzielte, wiewohl er eigens hiezu bestelltes Malabarkino in zwei Portionen genau nach *Etti* auf Kinoin verarbeitete, keinerlei Resultat.

Liessen nun alle diese negativen Resultate die Überzeugung aufkommen, dass unmöglich nach so einfachen Vorschriften, wie sie *Etti* gibt, sich das Kinoin gewinnen liesse, so wurde diese Überzeugung noch befestigt durch die Arbeiten von Prof. *Thoms* und später durch die von Dr. *Lühn* in London (Pharmaz. Zeitung 1903 Nr. 59), die beide sich um die Darstellung des Kinoins vergeblich bemüht hatten. In der allerjüngsten Zeit suchte Edmund *White* (Pharmaz. Journ. 1903 Mai S. 676) das Kinoin aus dem Kinogummi zu erhalten; es ist dem Verfasser auch beim Verarbeiten verschiedener Muster von notorisch echtem Malabar-Kino nicht gelungen den von *Etti* beschriebenen Körper zu gewinnen. Es resultierte in allen Fällen Brenzcatechin.

Etti's Versuch das Kinoin aus Malabarkino zu isolieren.

Das Kino, welches nach Ansicht der Pharmakognosten der eingetrocknete Saft von mehreren zum Teil unbekannten, zum Teil wesentlich verschiedenen Pflanzen ist, soll nach *Guibourt's* „histoire des drogues simples" in nicht weniger denn 18 verschieden Sorten vorkommen. Es gehört zu den harzhaltigen Pflanzensäften, welche als ein Gemenge von Harzen mit in Wasser löslichen Substanzen w. z. B. Extraktivstoffen, Bitterstoffen, Gerbstoffen zu betrachten seien. —

Malabarkino, welches an der Südwestküste von Vorderindien, an der Malabarküste gewonnen wird, verarbeitete *Etti* nach folgendem Verfahren auf Kinoin.

Zuerst extrahierte er das Kino mittelst Äther und erhielt dadurch eine krystallisierende Substanz, die er mit dem Namen Kinoin belegte. Die geringe Ausbeute aber und das leichte Zusammenbacken des Kinogummis beim Extrahieren mit Äther bestimmten ihn folgenden Weg einzuschlagen:

In zum Kochen erhitzte verdünnte Salzsäure (1 : 5) wird die Hälfte ihres Gewichtes Kino eingetragen. Alsbald scheidet sich das Kinorot als weiche, nach Entfernung des Feuers langsam fest werdende Masse aus, während Kinoin mit geringer Menge Kinorot verunreinigt in Lösung bleibt. Den Rückstand kocht man nochmals mit Wasser aus, vereinigt diesen Auszug mit dem anfänglich erhaltenen und schüttelt ihn nach dem Erkalten mit Äther wiederholt aus. Nach Entfernung des Äthers findet sich ein krystallinischer, rot gefärbter Rückstand vor, der in wenig heissem Wasser aufgenommen wird. Nach dem Erkalten scheiden sich ziemlich farblose Krystalle aus, während am Boden eine geringe

Menge von harzähnlichen Kinorot haftet, das noch Kinoinkrystalle einschliesst, die ihm durch kochendes Wasser entzogen werden können. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus siedendem Wasser erhält man farblose Krystalle von Kinoin, dessen Ausbeute aus einem kg Kino etwa 15 g betrug.

Über die Eigenschaften des erhaltenen Kinoins macht *Etti* folgende Angaben:

Das Kinoin krystallisiert in farblosen, deutlich ausgebildeten Prismen, die in kaltem Wasser sehr schwer, in kochendem leicht, in Weingeist bei jeder Konzentration sehr leicht löslich sind. Äther nimmt wenig davon auf. Die weingeistigen und wässrigen Lösungen verändern sich beim Stehen an der Luft und beim Kochen, geben mit Leim keinen Niederschlag und werden durch Eisenchlorid rot gefärbt. Feuchte Krystalle auf dem Wasserbade getrocknet, verändern sich unter Rotfärbung.

Das Kinoin ist wasserfrei und durch Trocknen über Schwefelsäure von anhängender Feuchtigkeit befreit, lieferte es bei der Analyse folgendes Resultat:

	I.	II.
C.	60,9 %	61,08 %
H.	4,59 %	4,52 %.

Daraus berechnet sich die Formel: $C_{14} H_{12} O_6$, eine Formel, welche genau mit der früheren von *Liebermann* und *Tauchert* aufgestellten, jetzt aber von neueren Forschern, wie *Kostanechi* und *Krembs* umgestürzten Katechinformel übereinstimmt. — Beim Trocknen auf 120° geht das Kinoin in sein Anhydrid über, was *Etti* auf Grund folgender Analysen behaupten zu können glaubt. Die durch Trocknen des Kinoins bei 120° erhaltene rote Substanz ergab bei der Verbrennung folgende Zahlen:

C. 62. 85% H 4,35%. Diese Werte entsprechen der Formel C_{28} H_{22} O_{11}, welche C = 62,92% H = 4,15% verlangt und darauf hinweist, dass 2 Moleküle Kinoin beim Erhitzen auf die angegebene Temperatur 1 Molekül Wasser verlieren.

Gut wäre es gewesen, wenn *Etti* hier eine Wasserbestimmnng des Kinoins vorgenommen hätte, indem er letzteres in einem trockenen Luftstrom erhitzt und das H_2O in einem Chlorcalciumapparat aufgefangen hätte.

Etti hat dann auch noch einen Versuch angestellt, die Konstitution des Kinoins zu bestimmen. Da er vermutete, einen komplizierten Körper, etwa einen Phenoläther, vor sich zu haben, spaltete er diesen durch Erhitzen unter Druck mit HCl, wobei er Chlormethyl, Brenzcatechin und Gallussäure erhalten haben will.

Dies nach *Etti* die Eigenschaften und das Verhalten des Kinoins, welche Angaben indes bis jetzt noch keine Bestätigung durch genauere Nachprüfung erhalten konnten, weil es eben seit *Etti* keinem Chemiker geglückt ist, dieses rätselhaften Körpers habhaft zu werden.

Eigene Versuche das Kinoin zu gewinnen.

Bei meinem ersten Versuch das Kinoin darzustellen, wandte ich zunächst 1 kg Malabarkino, von Ebert und Jakobi, Würzburg, bezogen, an. Dasselbe bestand aus kleinen, schwarzroten, auf dem Bruch lebhaft glänzenden Körnern, die einen kräftig zusammenziehenden Geschmack besassen. Die Lösung in Alkohol gelatinierte leicht, ebenso war das Kino in Wasser und in Alkalien ziemlich leicht löslich. Die wässrige Kinolösung wird durch die Salze der Schwermetalle, durch Chromate und durch Mineralsäure gefällt.

Aschenbestimmung des von Ebert und Jakobi bezogenen Materiales: Angewandte Subst. 4,3256. Nach dem Glühen noch vorhanden: 0,036 Rückstand 0,83% der abgewogenen Menge.

Nach dem Zerreiben wurde dies Kino genau nach *Etti* verarbeitet.

Die Lösung des Kino in salzsäurehaltigem Wasser wurde wiederholt mit grossen Mengen Äther ausgeschüttelt, aber es blieb nach dem Verdunsten des Äthers eine nur ganz geringe Menge einer harzigen Schmiere zurück, in der ich nach einiger Zeit unter dem Mikroskope allerdings einige harzige Kryställchen von nadelförmiger Gestalt fand. Ich extrahierte solange die salzsaure Lösung mit Äther, bis eine Probe der ätherischen Lösung auf dem Uhrglase nach dem Verdunsten des Äthers keinen Rückstand mehr hinterliess. Auch derjenige Rückstand, der nach dem Auskochen mit salzsaurem Wasser zurückblieb und vornehmlich aus Kinorot bestand, wurde wiederholt mit heissem Wasser ausgekocht, um noch etwa darin befindliches Kinoin auszuziehen. Alle diese Auskochungen wurden mit Äther solange extrahiert, bis sie auch nicht mehr die geringsten Mengen einer in Äther löslichen Substanz enthielten. Die gesammelten, aus den ätherischen Auszügen erhaltenen Rückstände wurden nun nach Vorschrift in wenig heissen Wassers aufgenommen, wobei sie sich aber zum grössten Teil verschmierten. Das, was in Lösung gegangen war, fiel nicht, wie *Etti* angibt, nach dem Erkalten aus, sondern blieb, nachdem die letzten Spuren Wasser verdunstet waren, als eine unbedeutende Menge einer schwarzen Schmiere zurück, die auch nach langem Stehen und nach wiederholtem Reiben mit dem Glasstabe keine Krystallbildung zeigte.

Ich verarbeitete nun noch zweimal je 1 kg Malabarkino genau in der nach *Etti* angegebenen Weise, bekam aber ebenfalls nicht das geringste Resultat. — Bei den nun folgenden Verarbeitungen suchte ich durch die verschiedensten Manipulationen und durch Anwendung grosser Mengen des Ausgangsmaterials zu einem besseren Resultat zu gelangen. So gab ich, während das Kino mit verdünnter Salzsäure ausgekocht wurde, in das Gemisch von Zeit zu Zeit etwas schweflige Säure, um hiedurch Oxydationsvorgänge zu verhüten; beim Ausschütteln der salzsauren Lösung wandte ich eine Kombination des Ausätherns und Aussalzens an, ohne hiedurch ein besseres Resultat zu erzielen. Beim Abdunsten des Äthers, sowie beim Einengen der wässrigen Lösung wurde stets ein Kohlensäurestrom eingeleitet, um Zersetzungsvorgängen vorzubeugen, ferner wurde die wässrige Lösung mit Tierkohle gekocht, ohne dass eine Entfärbung eingetreten wäre.

Als ich schliesslich nur grössere Mengen verarbeitete, ging ich dabei folgendermassen zu wege:

In einen Filtrierstutzen, welcher die berechnete Menge verdünnter Salzsäure enthielt, wurde ein Dampfstrom eingeleitet, während eine mittelst eines Heissluftmotors betriebene Rührvorrichtung den Inhalt des Filtrierstutzens in steter Bewegung erhielt. In die bewegte Flüssigkeit wurde in kleinen Portionen die feingemahlene Kinomasse gegeben, welche infolge des Rührers nicht zusammenbacken konnte, so dass notwendigerweise alles im Kinogummi enthaltene Kinoin hätte gelöst werden müssen. Aber auch trotz dieser im grösseren Massstabe vorgenommenen Versuche erhielt ich nicht den gewünschten Körper.

Auch habe ich Kino, das von einer anderen Firma, Gehe und Comp., stammt und als echtes

Malabarkino bezeichnet wurde, in grösserer Menge verarbeitet.

Dieses Kino war dem Aussehen und den Eigenschaften nach dem bisher verarbeiteten Kino ziemlich gleich, liess sich aber bedeutend leichter zerreiben. Während die früheren ätherischen Auszüge eine blutrote Farbe besassen, waren die aus dem neuen Kino erhaltenen bläulich violett und liessen nach Verdunsten des Äthers einen Rückstand, in dem, wie mir schien, eine etwas reichlichere Menge von Kryställchen sich angesetzt hatte. Diesmal kochte ich nun gleich die ätherische Lösung und nicht erst wie früher die wässrige Lösung mit gereinigter Tierkohle und fand, dass die ätherische Lösung sich nicht unbedeutend entfärbt hatte. Dann wurde der Äther wieder abdestilliert, wonach eine ölig-breiige Masse zurückblieb, die nach einigen Tagen zu einem harzigen, schmierigen Krystallbrei erstarrte. Dieser wenig beständige Brei wurde mit heissem Wasser aufgenommen, wiederum mit Tierkohle ausgekocht, abfiltriert, etwas eingeengt und dann die etwas dickliche Flüssigkeit sich selbst überlassen. Indes trat, obwohl die Lösung konzentriert war, keine Abscheidung von Krystallen ein, sondern es hinterblieb nach völligem Verdunsten des Wassers eine ganz schwarz aussehende, syrupförmige Masse, in der sich nach längerem Aufbewahren im Eisschrank einige schwarze kleine Körnchen ansetzten. Ich filtrierte unter Druck von diesen Körnern und bemerkte, dass diese Körner, nachdem die öligen Schmieren abgesaugt waren, ein Konglomerat von weissen, zierlichen Krystallnädelchen bildeten. Etwaige Unreinigkeiten wurden durch Nachwaschen mit etwas Wasser entfernt.

Nach dem Darstellungsgange dieser Nädelchen, welcher sich im allgemeinen mit dem *Etti*schen deckt,

hätte man allerdings erwarten können, dass unsere Kryställchen identisch sind mit dem Kinoin. Allein die nähere Untersuchung derselben, soweit ich solche bei der mir nur in äusserst geringer Menge zu gebote stehenden Substanz vornehmen konnte, ergaben, dass dies nicht der Fall sein konnte und unsre vorliegende Substanz zum grössten Teil aus anorganischer Substanz bestund. Eine einzige Reaktion vermochte schliesslich etwas an die Möglichkeit einer Identität unsrer Substanz mit dem Kinoin zu erinnern.

Die wässrige Kinoinlösung zeigt mit verdünnter Eisenchloridlösung versetzt eine rote Farbe: unsre Substanz in Wasser gelöst, gab einen schwachen hellroten Niederschlag.

Kurz vor Abschluss vorliegender Promotionsarbeit habe ich noch einmal einen Versuch gemacht nach *Etti* das Kinoin aus dem Kino zu isolieren. Dabei war es mir in erster Linie darum zu tun die Angaben *Whites*, der, wie oben erwähnt, ebenfalls das Kinoin nicht fand, statt desselben aber etwas Brenzcatechin erhalten haben will, auf ihre Richtigkeit zu prüfen. — Dabei habe ich diesmal nicht erst die ölige Schmiere, wie ich sie aus der ätherischen Ausschüttelung nach Verdunstung des Äthers erhielt, mit Wasser aufgenommen, sondern ich habe dieselbe wiederholt mit Äther aufgenommen, mit Tierkohle vermischt und bis zur ziemlichen Entfärbung auf dem Wasserbade gekocht.

So erhielt ich, allerdings in ganz geringer Menge ziemlich farblose, aber sehr leicht verharzende Krystalle, die die Reaktionen von Brenzcatechin zeigten.

Nach meinem Dafürhalten ist dies Brenzcatechin nicht schon von vornherein fertiggebildet im Kino enthalten, sondern es liegt hier jedenfalls ein Spaltungs-

produkt vor, das sich aus einem komplizierteren Körper unter der Einwirkung der heissen verdünnten Salzsäure gebildet hat. —

Versuch mittelst einer Destillation bei vermindertem Druck,

das Kinoin aus dem Kinogummi zu isolieren:

Diese Methode wollte ich nicht unversucht lassen, weil sie gerade in den letzten Jahren zur Reinigung und Destillation empfindlicher, leicht zersetzlicher Substanzen mit Erfolg vielfach Anwendung fand.

Ich bediente mich hiezu einer *Bredt*schen Vorlage, welche mir gestattete unter Erhaltung des Vakuums verschiedene Fraktionen aufzusammeln. In ein Fraktionierkölbchen, das in einem Ölbade erhitzt wurde, wurden ungefähr 50 g feingemahlenes Kino gegeben.

Es begannen bei 135° die ersten Spuren einer öligen Flüssigkeit überzugehen, die eine etwas violette Farbe besass, worauf dann bei 155°, als der Siedepunkt konstant geworden war, eine wasserklare, farblose und ziemlich leicht bewegliche Flüssigkeit überging, die wiederum in einer besonderen Vorlage aufgesammelt wurde.

Bei 161° destillierte eine dicke, ölige Flüssigkeit über, die aber schon im Ansatzrohre des Fraktionierkölbchens zu einer Krystallmasse erstarrte. — Die letzteren Krystalle waren deutlich Brenzcatechin und auch die flüssigen Fraktionen, welche auf einer Uhrschale sich selbst überlassen wurden, zeigten nach zweitägigem Stehen Krystallbildung. Die Lösung der Krystalle schied aus Silbernitrat metallisches Silber ab, gab mit Eisenchlorid eine grüne Färbung, sublimierte, gab also alle für Brenzcatechin charakteristichen Reaktionen.

Zersetzungsproduktd des Kinos durch Einwirkung (ätzender) schmelzender Alkalien.

Die Versuche durch Einwirkung schmelzenden Alkalis Kino zu zersetzen, wurden von uns nicht zum erstenmale angestellt, sondern es haben sich damit schon viele namhafte Autoren beschäftigt, deren Angaben indes sich ziemlich widersprechen: So hat z. B. Professor W. *Wislicenus* Tübingen in einer freundlichen Privatmitteilung mich darauf aufmerksam gemacht, dass ihm von *Schuchardt* (Görlitz) ein durch Schmelzen des Kinos erhaltenes, als Phlorogtucin bezeichnetes Zersetzungsprodukt übersandt worden sei. Dieser Körper sei aber, wie die nähere Untersuchung gelehrt habe, Paraoxybenzoësäure gewesen.

Hlasiwetz schreibt Ann. Chem. Pharm. 134. 122 er habe als Schmelzprodukt Phloroglucin erhalten, während *Stenhouse* Ann. Chem. Pharm. 177. 18 als Schmelzprodukt Protocatechusäure erhalten haben will.

Diese Widersprüche bestimmten mich, diese Frage näher zu untersuchen und selbst einmal diese Zersetzungsprodukte darzustellen. Dabei aber haben wir gleich mit zwei Schmelzen mit einer Kali- und einer Natronschmelze Versuche gemacht, in der Erwartung vielleicht eine verschiedene Einwirkung von schmelzendem Kali und Natron hiebei konstatieren zu können.

Natronschmelze.

Ein Teil feingepulvertes Kino wird durch ein Sieb in drei Teile schmelzendes Natron eingetragen, welches sich in einem Nickeltigel befindet. Dabei muss fortwährend durch kräftiges Umrühren die schmelzende Masse in Bewegung gehalten werden. Ist das ganze

Reaktionsgemisch innig miteinander vermengt worden, so giesst man die Schmelze auf eine Eisenplatte aus. Der hiedurch entstehende schwarzbraune Kuchen wird nach dem Erkalten in Wasser gelöst und die Lösung mit Schwefelsäure bis zur sauren Reaktion versetzt, worauf man dann 36 Stunden stehen lässt.

Es krystallisiert dann sehr viel schwefelsaures Natrium in prächtigen Krystallen aus, von welchen man die Mutterlauge, die das Oxydationsprodukt enthält, abfiltriert.

Die Mutterlauge wird hierauf mit Äther ausgeschüttelt, welcher sich blutrot färbt und nach dem Verdunsten eine braune, ölige Schmiere hinterlässt, die aber schon nach ganz kurzer Zeit zu prismatischen Krystallen erstarrt. Die Krystalle werden durch Trocknen auf dem Tonteller von den harzigen Verunreinigungen befreit, in Wasser aufgenommen, dem man etwas Tierkohle zugibt und gekocht, wodurch die letzten Spuren des Farbstoffes entfernt werden.

Die Krystalle zeigten den Schmelzpunkt 196°.

Ihre Lösung gab mit $FeCl_3$ eine eigentümliche Grünfärbung, die auf Zusatz von ein wenig verdünnter Sodalösung in Rot umschlug.

Diese Reaktionen deuten darauf hin, dass der vorliegende Körper Protocatechusäure ist.

Kalischmelze.

Wie schon oben angedeutet, wollten wir untersuchen, ob sich nicht durch diese Schmelze vielleicht ein anderes Produkt bilden könnte, als Protocatechusäure. Es wurde hiebei genau so wie oben verfahren.

Der Körper, den wir hiedurch erhielten, verriet schon durch sein Aussehen seine Identität mit dem

vorigen. Er zeigte denselben Schmelzpunkt, mit $FeCl_3$ versetzt, gab er eine grüne Färbung, die wieder auf Zusatz von verdünnter Sodalösung in Rot überging. Die erhaltene Substanz ist also nichts anderes als Protocatechusäure.

So können wir also auf Grund unserer Alkalischmelzen konstatieren, dass durch deren Einwirkung auf das uns vorliegende Kino weder Paraoxybenzoesäure noch Phloroglucin, sondern Protocatechusäure als Oxydationsprodukt entsteht.

Trockene Destillation des Kinorotes.

Das Kinorot, welches, wenigstens nach *Etti* identisch ist mit der Kinogerbsäure, haben wir einer trockenen Destillation unterworfen. Kinorot selbst gewinnt man, indem man das Kinogummi in der zwölffachen Menge kochenden Wassers löst und die Lösung erkalten lässt, worauf das Kinorot als harziger Niederschlag ausfällt, während seine Beimengungen in Lösung bleiben.

Etwa 50 g des so erhaltenen Kinorotes wurden in einer Retorte der trockenen Destillation unterworfen. Das übergegangene Destillat war eine etwas rot gefärbte, wässrig-ölige Flüssigkeit, die einen stark brenzlichen Geruch besass. Dies Destillat wurde zur Reinigung aus einem kleinen Fraktionierkölbchen einer nochmaligen Destillation unterworfen.

Zwischen 140 und 150° ging eine nur ganz geringe Menge einer wässrigen farblosen Flüssigkeit über, die, wie schon *Etti* vermutet, etwas Anisol sein dürfte. Bei 180° gingen dann reichliche Mengen von Phenol über. Nach *Etti* soll auch Quajakol bei der trockenen Destillation entstehen: da aber bei 200°, dem Siedepunkt des Quajakols nichts überdestillierte, so habe

ich dessen Anwesenheit unter den Destillationsprodukten nicht konstatieren können.

Dagegen ging bei 240° eine dicke, ölige Flüssigkeit von gelber Farbe über, die aber schon zum grossen Teil im Ansatzrohre des Fraktionierkölbchens zu nadelförmigen Krystallen erstarrte. Diese durch Sublimation gereinigten Krystalle zeigten den Schmelzpunkt 104°, reduzierten eine Silbernitratlösung, gaben auf Zusatz von Eisenchloridlösung eine grüne Färbung. Die vorliegende Substanz war also Brenzcatechin.

Versuch ein Reduktionsprodukt des Kinorots darzustellen.

Da das Kinorot als das Oxydationsprodukt des rätselhaften Kinoins aufgefasst wird, so hoffte ich durch Reduktion des ersteren, wenn auch nicht gerade zum Kinoin, so doch zu irgend einem anderen verwandten Körper zu gelangen. Wir haben auch eine Substanz erhalten, aber da dieselbe, wie eine Analyse zeigte, ausserordentlich verunreinigt war durch beigemengten Schwefel, so können wir die Frage, ob hier wirklich ein Reduktionsprodukt vorliegt, noch nicht endgültig entscheiden, umsoweniger als uns nicht die Zeit zur Verfügung stand wiederholte Versuche hierüber anzustellen. Im Folgenden wollen wir kurz erörtern, wie wir das Kinorot zu reduzieren suchten:

In einem mässig grossen Rundkolben wurde eine kleine Menge Kinorot, ungefähr 5 g, mit Natronlauge versetzt, worin sich dasselbe infolge seines Säurecharakters ziemlich leicht löste. Dieser Lösung wurde Zinkstaub zugegeben und ausserdem, um die Reaktion energischer zu machen, noch etwas Eisenfeile. Der Rundkolben war mit einem Steigrohre versehen und wurde

im Wasserbade, welches zur Erhöhung der Siedetemperatur mit Kochsalz gesättigt wurde, erwärmt.

Während es mir bei den ersten Reduktionsversuchen nicht gelingen wollte die chokoladebraune Farbe des Reaktionsgemisches wesentlich zu verändern, erreichten wir es schliesslich doch durch andauerndes, etwa sechsstündiges Erhitzen, dass die braune Lösung allmählich eine ziegelrote und schliesslich zitronengrüne Farbe annahm.

Aus diesem Farbenwechsel liess sich also deutlich schliessen, dass eine Veränderung des Kinorotes vor sich gegangen sein musste.

Wurde das Erhitzen unterbrochen, so wurde das Steigrohr mit einem Bunsenventil verschlossen.

Das Reaktionsgemisch wurde, sobald es die oben erwähnte grüne Farbe angenommen, in überschüssige verdünnte Schwefelsäure filtriert, in der sich sofort eine hellbraune Masse in Flocken ausschied, die sich am Boden des Gefässes absetzten. Leider veränderte die schön grüne Lösung sofort an der Luft ihre Farbe und wurde wieder braun, weshalb ich folgende Vorrichtung ersann, um einer Autoxydation an der Luft vorzubeugen.

Der das Reaktionsgemisch enthaltende Kolben R trägt mittelst eines mit doppelter Durchbohrung versehenen Gummistopfens zwei Glasröhren, von denen die eine E einfach, die andere D doppelt rechtwinklig gebogen ist. Letztere Röhre funktioniert nach Art einer Pukallschen Zelle. Sie besitzt an dem unteren im Reduktionskolben befindlichen Ende mehrere Durchbohrungen, um die, soweit das untere Rohrende in die Flüssigkeit taucht, Filtrierleinen gewunden ist. Das andere führt in einen mit Schwefelsäure gefüllten Saugkolben S, dessen Tubus mit der Saugpumpe in Verbindung steht. Die andere der erwähnten Glasröhren

steht in Verbindung mit dem einen Ast H einer Gabelröhre G, welche zu einem Kohlensäureapparat führt. Mit dem anderen Aste jener Gabelröhre ist die mittelst eines Schraubenquetschhahnens verschliessbare Röhre F verbunden, welche ebenfalls in den Saugkolben S mündet. Der die Röhre F schliessende Schraubenquetschhahn darf nur im Anfange geöffnet werden, solange die Saugpumpe noch nicht in Tätigkeit gesetzt ist.

Das ganze System hat seinen Zweck erfüllt, die reduzierte Flüssigkeit, welche im Reduktionskolben sehr schön hellgrün aussah, hatte fast noch genau dieselbe Farbe, als sie mit der im Saugkolben befindlichen Schwefelsäure in Berührung kam. Es fielen aus der mit Schwefelsäure angesäuerten Lösung weisse Flocken aus, die sich wieder am Boden zu einer weissen Masse ansammelten.

Den ganzen Inhalt des Saugkolbens gab ich nach dem Erkalten in einen Scheidetrichter, worin er mit reichlichen Mengen Äthers ausgeschüttelt wurde. Die ätherische Lösung, welche eine prachtvolle goldgelbe Farbe zeigte, wurde zur Entfärbung mit etwas getrockneter Tierkohle geschüttelt und dann der Verdunstung überlassen.

Leider war die Substanz, welche ich so erhielt, wie bereits gesagt, mit grossen Mengen Schwefel verunreinigt.

Beobachtung einer Autoxydation des Kinorotes.

Des öfteren schon wurde z. B. von K. *Dieterich* die Vermutung ausgesprochen, dass die eingetrockneten harzhaltigen Pflanzensäfte, wozu auch unser Kino gehört, sich fortwährend an der Luft verändern. Folgendes von uns beobachtetes Beispiel einer Autoxydation soll eine Bestätigung dieser Vermutung sein.

Wie schon erwähnt, habe ich bei Darstellung des Kinoins das als Abfallprodukt zurückbleibende Kinorot stets solange mit Wasser ausgekocht und diese Auskochung mit Äther ausgeschüttelt, bis auch nicht mehr die geringsten Spuren von Äther aufgenommen wurden.

Nun beobachtete ich, dass dies Kinorot, nachdem es ungefähr sechs Monate an der Luft gelegen, gar nicht unbedeutende Mengen eines Körpers enthielt, der erhalten werden konnte, indem man die wässrige Auskochung des Kinorotes mit Äther ausschüttelte; die so erhaltene Substanz zeigte die Reaktion von Brenzkatechin.

Dieselbe Erscheinung beobachtete ich auch an dem mir von Schuchardt zurückgesandten Kinorot, aus dem, wie man mir mitteilte, ebenfalls die geringsten Spuren einer in Wasser und Äther löslichen Substanz entfernt waren.

Um meiner Sache sicher zu sein, habe ich eine kleinere Menge dieses durch langes Liegen an der Luft veränderten Kinorotes mit Wasser wiederholt ausgekocht, bis diese Auskochungen auch nicht mehr die geringsten Spuren von Substanz an Äther abgaben, und dies so ausgekochte Kinorot ungefähr drei Monate liegen lassen.

Meine Vermutung wurde bestätigt: denn nach einiger Zeit erhielt ich durch eine Extraktion wieder eine ganz ansehnliche Menge der oben erwähnten Substanz.

Beobachtung einer Krystallisation des Kinorotes.

Wie bekannt haben wir bei unseren Versuchen das Kinoin aus dem Kinogummi zu isolieren das Kinorot, welches nach der Auskochung mit salzsäurehaltigem Wasser zurückblieb, noch einige Male mit blossem Wasser ausgekocht. Von einer solchen wässrigen Aus-

kochung nun gab ich einen Teil in eine Krystallisierschale und überliess ihn sich selbst. Nach einiger Zeit war das Wasser verdunstet, während den Boden der Schale eine rote, amorphe, jedenfalls aus Kinorot oder Kinogerbsäure bestehende Masse bedeckte.

Nun blieb aber die Masse nicht amorph, sondern nach einigen Wochen weiteren Stehens an der Luft war die Masse durchsetzt von roten, nadelförmigen, allerdings noch nicht als einheitlich zu bezeichnenden Krystallen.

Auf diese Weise gelang es mir, nur noch einmal eine einigermassen deutliche Krystallisation zu erzielen. Alle übrigen auf die gleiche Weise vorgenommenen Versuche erwiesen sich resultatlos.

Versuche, das amorphe Kinorot krystallisiert zu erhalten, hat in neuerer Zeit Dr. Lühn-London angestellt, allerdings mit negativem Resultat. Conf. Pharm. Zeit. 1903 Nr. 59. Unsere Beobachtung hat vielleicht insoferne eine Bedeutung, als es nicht ganz ausgeschlossen erscheint, schliesslich einmal die Kinogerbsäure, aus der ja zum grössten Teil das Kinorot besteht, in krystallisiertem für die Analyse brauchbaren Zustande zu erhalten.

Kinogerbsäure.

Da unser Kinogummi zum grössten Teil — nach Angaben der Literatur sind es 75% — aus Kinogerbsäure besteht, so lag es sehr nahe, dass wir uns auch mit dieser Substanz etwas näher beschättigten. Allerdings haben wir uns damit auf ein Gebiet begeben, das bis jetzt zu den undankbarsten und dunkelsten Partieen in der Chemie gehört, auf das Gebiet der Gerbstoffe.

Folgende Zeilen sollen uns kurz einen Überblick geben, was man bis jetzt über die Natur und Zusammensetzung dieser noch so rätselhaften Körper weiss oder besser gesagt, vermutet.

E. *Schmidt* (Pharm. Chemie) stellt hierüber Folgendes zusammen.

Unter Gerbstoffen, Gerbsäuren oder Tannoiden versteht man eine Anzahl wenig charakterisierter, stickstofffreier Körper. Vielleicht sind es Nebenprodukte des Stoffwechsels, vfelleicht Schutzstoffe der Pflanze. Sie sind sehr verbreitet, meist amorph.

Kennzeichnen sich durch verschiedene gemeinsame Eigenschaften:

In Wasser und Alkohol löslich, herber adstringierender Geschmack. Die Lösungen der Gerbstoffe reagieren schwach sauer und werden durch Metallsalze gefällt. Besitzen schwachen Säurecharakter. Bei der trockenen Destillation findet Zersetzung statt: es entsteht Brenzcatechin, bisweilen Pyrogallol. Beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren oder ätzenden Alkalien erleiden die Gerbstoffe eine Spaltung, indem sie neben Zucker rote, amorphe, in Wasser unlösliche, in Alkohol und in ätzenden Alkalien lösliche Körper — Phlobaphene — liefern. Beim Schmelzen mit Kalilauge liefern die Gerbstoffe aromatische Verbindungen und zwar die meisten: Phoroglucin und Protocatechusäure.

Über die Konstitution der Gerbstoffe ist nur wenig bekannt und ist daher z. Z. weder eine exakte Defination noch eine scharfe Klassifikation der Gerbstoffe selbst möglich.

Da viele Gerbstoffe beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren neben anderen Spaltungsprodukten Zucker lieferten, so hat man sie häufig direkt zu den Glykosiden gezählt oder sie wenigstens in nahe Beziehung

zu letzterer Klasse von Verbindungen gebracht. Die Tatsache dieser Zuckerbildung ist jedoch nicht ausreichend, um die Gerbstoffe als Glykoside zu kennzeichnen, umsoweniger als es bis jetzt nicht bewiesen, dass jener Zucker darin schon präformiert, bezüglich in der ätherartigen Bindungsweise, wie in den echten Glykosiden darin enthalten ist.

Ferner sind die echten Glykoside sämtlich krystallisierbar, wogegen die Gerbstoffe nur amorph sind.

Bei den Glykosiden wird der Zucker viel leichter und schneller abgeschieden; bei den Gerbstoffen durch anhaltendes Kochen, so dass bereits ein Teil desselben durch diese Behandlungsweise in weitere Zersetzungsprodukte übergeführt wird.

*Hlasiwetz*s Vermutung:

Gerbstoffe sind vielleicht als ätherartige Abkömmlinge des Dextrins oder der Gummiarten aufzufassen, ähnlich wie sich die echten Glykoside vom Traubenzucker ableiten. Da ein Teil der Gerbstoffe, bezw. der Spaltungsprodukte, die Phlobaphene beim Schmelzen mit Kalilauge als Spaltungsprodukte Phloroglucin, ein anderer Teil Pyrogallol, bezw. Brenzcatechin neben Protocatechusäure liefert, so hat man die Gerbstoffe auch als Abkömmlinge dieser Phenole bezw. dieser Phenolsäure angesprochen.

Darstellung der Kinogerbsäure.

Obwohl das Kino in grosser Menge diese rätselhafte Substanz enthält, so ist es doch bis jetzt noch nicht gelungen, dieselbe in einem wirklich reinen Zustande zu erhalten. Daraus erklärt sich auch die Tatsache, dass man bis jetzt in der Literatur noch keine einigermassen verlässliche Formel auffinden kann.

So hat z. B. schon *Eisfeldt* Ann. Chem. Pharm. 92. 102 auf die Schwierigkeiten hingewiesen, die sich der Herstellung reiner Kinogerbsäure in den Weg stellen. Derselbe hat deren Darstellung nicht allein nach der Methode von Berzelius mittelst Schwefelsäure, sondern auch nach der von Gerding mittelst Leim versucht, indes ohne ein genügendes Resultat zu erzielen.

Wir sind auf die einfachste Art und Weise zuwege gegangen um die Kinogerbsäure in möglichst reinem Zustande zu gewinnen.

Das feingemahlene mit Bimssteinstücken vermengte Kinogummi wurde zuerst verschiedemale mit Äther in einer Flasche ausgeschüttelt, um so die harzigen Schmieren daraus zu entfernen. Darauf wurde im Soxhlet das Gemenge von Bimsstein und Kino mit Äther nahezu quantitativ extrahiert. Die zurückbleibende Masse, welche nun von den in Äther löslichen Substanzen befreit war, zeigte folgende Eigenschaften:

Sie besass eine ganz blassrote Farbe und schien krystallinisch zu sein; indes sind, wie ich nachträglich erfuhr, mehrere Gerbsäuren scheinbar krystallinisch.

In Wasser war sie leicht löslich, ebenso in Alkohol. Mit Eisenchlorid trat sofort eine schmutzig grüne Fällung ein, mit Eiweisslösung versetzt, gab die wässrige Lösung einen gequollenen Niederschlag, es war dies eine Tannatbildung. Der Geschmack, den die Substanz zeigte, war ein ausserordentlich herber adstringierender zu nennen. In Ammoniak und Natronlauge löste sich die Substanz auf, wobei die Farbe mit der sie sich auflöste abhängig war vom Grade der Konzentration. Die Substanz besass also Säurecharakter und gab deutlich, wie angeführt, alle für eine Gerbsäure charakteristischen Reaktionen.

Um die Substanz von den beigemengten anorganischen Bestandteilen zu trennen, wurde das Gemenge mit absolutem Alkohol digeriert und vom Ungelösten abfiltriert. Die alkoholische Lösung filtrierte äusserst langsam hindurch. Filtrieren unter Druck erwies sich als zwecklos. Um nun ein rascheres Filtrieren zu ermöglichen, ist es am empfehlenswertesten recht häufig die Papierfilter zu wechseln.

Die alkoholische Lösung wurde mit etwas ganz verdünnter Salzsäure versetzt, worauf sich langsam fleischfarbene Flocken niederschlugen.

Dieser aus Kinogerbsäure bestehende Niederschlag wurde nach dem Abfiltrieren wiederholt mit Wasser ausgewaschen, wobei er sich etwas an der Luft bräunte und schliesslich zwischen Filtrierpapier oder auf Tonteller getrocknet.

Um die der Substanz fest anhaftenden anorganischen Verunreinigungen zu entfernen, wurde sie mehreremale in heissem Wasser gelöst und daraus jedesmal mit verdünnter Salzsäure gefällt.

So erhielten wir schliesslich eine Substanz, die nahezu völlig frei von anorganischen Verunreinigung, zur Analyse verwendet werden konnte. Die letzten Spuren von anorganischer Substanz konnten wir freilich nicht entfernen.

Die vorliegende Kinogerbsäure erwies sich als sehr hygroskopisch, wie aus folgender Beobachtung hervorgeht.

0,1547 über Schwefelsäure getrocknete Substanz
0,1784 Gewicht der Substanz nach längerem Stehen an der Luft.

0,0237 Gewichtszunahme = 15,2 % der ursprünglichen Menge.

Auch Löslichkeitsversuche haben wir angestellt, um hiedurch zugleich ein Umkrystallisierungsmittel zu finden. Die Gerbsäure löste sich aber nur in Wasser, Alkohol und in Alkalien. Chloroform, Petroläther, Amylalkohol, Benzol vermochten sie nicht zu lösen. —

Ein Krystallisationsversuch aus einer Mischung von Lösungsmitteln, aus Alkohol und Wasser lieferte nur amorphe Kinogerbsäure.

Die zur Analyse verwendete Substanz wurde, bevor sie verbrannt wurde, bei 100 ° getrocknet.

Die Werte, die wir gefunden haben, sind:

Angew. Subst.	Gef. CO_2	C in Proz.	Gef. H_2O	H in Proz.
I. 0,1503	0,3329	60,46	0,06359	4,7
II. 0,1332	0,2948	60,38	0,0544	4,54
III. 0,1036	0,2273	59,87	0,0447	4,82
IV. 0,1371	0,3019	60,03	0,0576	4,67
V. 0,1296	0,2856	60,12	0,0513	4,42

Aus den gefundenen Werten das Mittel genommen, ergibt für:

C = 60,17 %, H = 4,63 %, O = 35,2 %.

Hieraus berechnet sich die folgende Formel:

$C_{21}\ H_{18}\ O_9$

mit C = 60,9 %, H = 4,3 %, O = 34,8 %,

oder wahrscheinlicher: $C_{21}\ H_{20}\ O_9$,

mit C = 60,6 %, H = 4,8 %, O = 34,6 %.

Auch Etti hat die Substanz analysiert, wobei er folgende Werte erhielt:

C = 62,01 %
H = 4,48 %.

Indes sind schon deshalb diese Werte nicht zuverlässig, weil er, wie es scheint, nur eine Analyse vorgenommen.

Oxydation der Kinogerbsäure durch schmelzendes Alkali.

Wenn man die wässrige Lösung der Kinogerbsäure mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, so fällt die Kinogerbsäure aus. Dieser Niederschlag lieferte nun, wie auch schon Stenhouse gefunden, durch Einwirkung schmelzender Alkalien Protocatechusäure.

Auf Grund dieser Tatsache könnte man, wie Hlasiwetz vermutet, diese Gerbsäure als Abkömmling dieser Phenolsäure ansehen.

Ammoniumsalz der Kinogerbsäure.

Eine geringe Menge unserer Kinogerbsäure wurde in Ammoniak aufgenommen; diese Lösung liess ich dann im Exsikkator über Schwefelsäure stehen.

Es setzten sich an der Peripherie der Lösung deutlich kleine Krystallnädelchen an, die indes bald verwitterten. Gegen die Mitte des Uhrglases zu konnte man keine Krystallbildung beobachten. Jedenfalls ist das Ammoniumsalz eine sehr unbeständige Verbindung.

Direkte Extraktion des Kino mittelst Äther,

Ausser den Versuchen, die wir bis jetzt gebracht haben, beschäftigte uns noch die Lösung einer anderen Frage.

Es war uns daran gelegen, in der Literatur sich findende Widersprüche über einen Körper zu lösen, welcher sich aus Kino durch Extraktion mittelst Äther darstellen liess.

Etti erklärte diesen Körper identisch mit seinem aus Kino durch Auskochung erhaltenen Kinoin. Bericht der deutsch. chem. Gesellschaft 11. 1879.

Eisfeldt will Ann. Chem. Pharm. 92. 102 aus malabrischen Kino Brenzcatechin extrahiert haben.

Wenn solche Widersprüche bis jetzt nicht aus der Literatur verschwanden, so hat dies seinen Grund in den verschwindend kleinen Ausbeuten, welche eine Ätherextraktion liefert, so dass es bis jetzt unmöglich war, soviel Substanz zu erhalten, dass sie für eine nähere Untersuchung z. B. eine Verbrennung genügt hätte. Auch in der letzten Zeit wurden Versuche angestellt z. B. von Dr. Lühn durch Äther eine grössere Menge des Extraktes zu erhalten, indes ohne Erfolg.

Die Hauptschwierigkeit liegt eben darin, dass das Kino beim Extrahieren mit Äther sehr leicht zusammenbackt, dass die äusserst geringe Ausbeute sehr leicht verharzt und nur sehr schwierig in einheitlichen, wohlcharakterisierten Krystallen zu erhalten ist.

Indem ich nur grosse Mengen Kino extrahierte und verschiedene Extraktionsmethoden in Anwendung brachte, gelang es mir schliesslich den gesuchten Körper in solcher Menge und schliesslich in solchem Zustande zu erhalten, dass zum ersten Male eine Verbrennung damit vorgenommen werden konnte.

Zuerst versuchte ich es auch einmal mit der Extraktion einer kleineren Menge Kino. Ungefähr 30 g Kino liess ich in einem Soxhletschen Extraktionsapparat mit Äther ausziehen. Die Ausbeute, die ich aus der ätherischen, goldgelben Lösung erzielte, bestand in einer äusserst geringen Menge von gelben harzigen Schmieren, in der sich nach einigen Tagen an einzelnen Stellen Kryställchen von dentritischer Form bildeten. Die Extraktion konnte bei diesem Versuche keine voll-

ständige sein, da die Masse schon nach kurzer Zeit zusammenbackte. Wie wir nachträglich gefunden und später zeigen werden, lässt sich unter gewissen Bedingungen mit dem Soxhlet auch eine vollständige Extraktion erzielen.

Um grössere Mengen extrahieren zu können, entschloss ich mich folgenden Apparat zu erbauen, der in unserem Laboratorium schon öfters bei schwer extrahierbaren Substanzen z. B. bei der Extraktion von Carotin mit Erfolg Anwendung fand.

Der Boden einer ungefähr 5 Liter fassenden Glasflasche erhielt eine ungefähr 3 cm Durchmesser besitzende Durchbohrung, welche einen Liebigschen Kühler aufzunehmen hatte. Mittelst der Röhre R, welche an dem einen (rundgeschmolzenen) Ende B verschiedene Durchbohrungen trägt, steht die mit einem Gemenge von feingepulvertem Kino und Bimssteinen angefüllte Flasche G in Verbindung mit dem Kolben K, der den zur Extraktion benötigten Äther enthält. Im Innern der Röhre befindet sich ein zweites doppelt gebogenes Rohr J, welches bei H an R angeschmolzen ist. Der Ätherdampf zieht beim Verdunsten durch das Rohr R, tritt durch die Durchbohrungen bei B aus, um sich im Kühler zu verdichten und dann seinen Weg durch das Kino zu nehmen. Der Äther, welcher sich in der unteren Hälfte der Flasche ansammelt, wird von dem als Heber wirkenden Rohre J bei H angesaugt und dann in das Gefäss K zurückgeführt.

Die ganze Vorrichtung ruht auf einem Wasserbade, das mittelst eines Mikrobrenners auf einer mässig hohen Temperatur erhalten wurde.

Diese Extraktionsvorrichtung, welche am ersten Tage ihrer Benützung ganz gut funktionierte, versagte indes schon am nächsten Tage völlig. Wahrscheinlich

war es die mit der Zeit trotz Beimengung von Sand und Bimsstein wieder zusammengebackene Masse, welche dem Äther den Durchgang verwehrte.

Dagegen war es folgende einfachere Weise, welche zu einem Ziele führte. In einem kurzhalsigen, etwa 5 l fassenden Rundkolben vermischte ich wieder wie beim vorigen Versuch 2 kg Kino innig mit Bimsstein. Den Kolben verschloss ich mittelst eines Korkstopfens, welcher einen Liebigschen Kühler trug. Das Ganze ruhte wiederum auf einem Sicherheitsbade, das auf eine Temperatur von 60—70 ^{0} erwärmt wurde. Ich bemerkte, dass der Äther schon nach ganz kurzem Extrahieren eine goldgelbe Farbe angenommen hatte. Nach ungefähr sechsstündigem Extrahieren filtrierte ich die Lösung ab, gab sie in einen grossen Destillierkolben, den ich auch mit ziemlichen Mengen gut getrockneter Tierkohle beschickte. Der überschüssige Äther wurde abdestilliert und die konzentrierte ätherische Lösung wurde nochmals in einem besonderen mit Tierkohle beschickten Gefässe gekocht, bis die Tierkohle fasst den ganzen Farbstoff auf sich niedergeschlagen hatte.

Dann wurde wieder von der Tierkohle filtriert und das Filtrat nach dem Trocknen mit geschmolzenem Chloralcium oder geglühter Pottasche der Verdunstung überlassen. Nach dem Verdunsten des Äthers fand ich ziemlich farblose nadelförmige Krystalle vor, die aber an der Luft leicht verharzten.

Das im Kolben befindliche Kino wurde so lange mit Äther ausgekocht, bis sich dieser nicht mehr gelb färbte und die einzelnen ätherischen Auszüge wie das erste mal behandelt.

Nun galt es die nach Verdunsten des Äthers zurückbleibende Krystalle möglichst harzfrei und trocken darzustellen.

Die Krystalle, wie ich sie nach Verdunsten des Äthers erhielt und die sich selbst bei der gelindesten Berührung mit dem Spatel etwas veränderten, wurden auf einen Tonteller gestrichen und in den Exsikkator gebracht. In letzterem befand sich ausserdem noch mit Paraffin getränktes Filtrierpapier, da bei dessen Gegenwart nach Skraup aus Äther umkrystallisierte Substanzen leichter trocknen.

Nach dem Trocknen der Substanz auf dem Porzellanteller behandelte ich eine Probe mit vollkommen trockenem Äther, schüttelte die ätherische Lösung noch mit etwas getrockneter Tierkohle zur völligen Entfärbung, filtrierte und liess den Äther verdunsten. Da ich auf diese einfache Weise ziemlich einheitliche Krystalle von nadelförmiger Gestalt erhielt, behandelte ich auch die übrige getrocknete Menge auf die gleiche Weise. Andere Umkrystallisierungsversuche wurden bis jetzt noch nicht vorgenommen, da die geringe vorhandene Menge dies verbot. Da die Krystalle an der Luft verharzen wollten, wurden sie in einem evakuierten Exsikkator aufbewahrt.

Diese vorliegende Substanz sollte nach einer vielfach vertretenen Auffassung als Brenzcatechin anzusprechen sein. Unsere folgenden Untersuchungen aber lehren uns, dass die obige Auffassung nicht richtig sein kann.

Die Krystalle lösten sich leicht in Alkohol, dagegen fast gar nicht in Wasser. Dies geht auch daraus hervor, dass die Substanz aus der alkoholischen Lösung mit Wasser leicht gefällt werden konnte; es wäre also die Mischung von Wasser und Alkohol das geeignete Umkrystallisierungsmittel. Die Lösung unserer Substanz gab auf Zusatz einer verdünnten Eisenchloridlösung nicht die für Brenzcatechin charakteristische Grünfär-

bung, mit Silbernitrat versetzt, schied sie erst nach zweitägigem Stehen ganz unbedeutende Mengen eines Niederschlages ab.

Die Substanz sublimierte zwar, aber die Menge der sublimierten Substanz war nur eine sehr geringe, während weitaus der grösste Teil der zur Sublimation angewandten Substanz auf dem Uhrglase zurückblieb. Die sublimierten Kryställchen zeigten die Brenzcatechin-Reaktion und bildeten jedenfalls das Zersetzungsprodukt eines komplizierten Körpers.

Unser Extraktionsprodukt haben wir auch analysiert, was bis jetzt stets daran gescheitert, dass die Substanz nicht in wolcharakterisierten harzfreien Krystallen, vor allem aber in nicht genügender Menge zu erhalten war.

Wir haben, bis wir eine für Analyse brauchbare, genügende Menge Substanz erhalten, über zwei Monate das Kinogummi extrahieren müssen.

Die Analyse ergab folgende Werte:

Angew. Substanz	Gef. CO_2	C in Proz.	Gef. H_2O	H in Proz.
0,0828	0,1395	46,01	0,0568	7,6.

Wäre die vorliegende Substanz Brenzcatechin, so hätte man ungefähr folgende Werte finden müssen:

$$C = 65{,}5\% \quad H = 5{,}4\% \quad O = 39{,}1\%.$$

Um nun ganz sicher zu sein, dass die oben angeführte Analyse Werte geliefert hat, welche der wirklichen Zusammensetzung unsrer Substanz einigermassen entsprechen, haben wir nochmals durch langwierige Eytraktionen uns soviel Material gesammelt, um eine Kontrollanalyse ausführen zu können.

Die Verbrennung lieferte folgendes Resultat:

Angew. Substanz	Gef. CO_2	C in Proz.	H_2O	H in Proz.
0,0959	0,1631	46,43 %	0,0619	7,16 %

Aus den gefundenen Werten das Mittel genommen, ergibt für

C: 46,2 H: 7,4 O = 46,4.

Hieraus liesse sich folgende Formel berechnen:

$C_8 H_{14} O_6$

mit C = 46,6 %,
H = 6,8 %,
O = 46,6 %.

Quantitative Extraktion des Kinos.

25 g sehr fein gepulverten Kinos wurden mit Sand und Bimstein vermengt und in einer Flasche einige Male mit Äther ausgeschüttelt bis der Äther sich nicht mehr gelb färbte. Diese ätherischen Ausschüttelungen wurden, wie oben angegeben weiter behandelt, mit Tierkohle bis zur Entfärbung ausgekocht, abfiltriert und der Verdunstung überlassen.

Wenn man nun das so einige Male mit Äther ausgeschüttelte Kino in einen Soxhlet gab, so liess es sich darin wochenlang extrahieren, ohne dass es zusammenbackte.

Glasschälchen: 4,0152
„ + Subst.: 4,0203
gefundene Menge 0,0051 g.

Diese letztere Zahl bezieht sich nur auf ganz reine, von den Schmieren befreite Substanz, wie sie zur Analyse Verwendung finden konnte.

Unsere Substanz zeigte unscharfen Schmelzpunkt, sie veränderte sich deutlich bei 43° um dann sonderbarer Weise erst bei 112° völlig zu schmelzen.

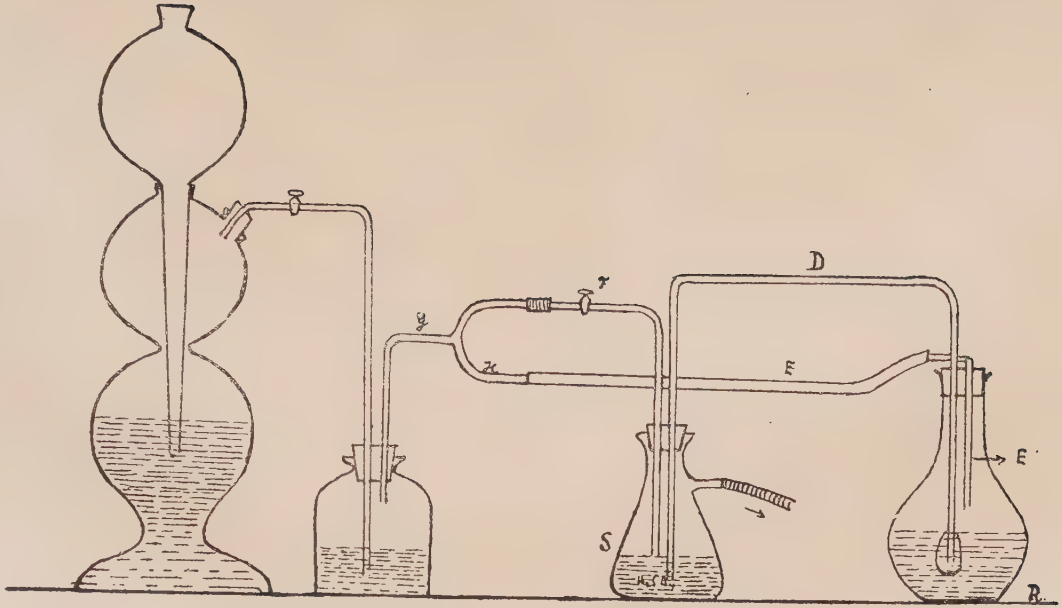
Da ich mehrere Schmelzpunktsbestimmungen vornahm und dabei stets dieselben Beobachtungen machte, so konnte die vorliegende Substanz kein mechanisches Gemenge, sondern nur ein einziger, beim Erhitzen unter Abspaltung und Komponenten zerfallender, vielleicht komplizierterer Körper sein.

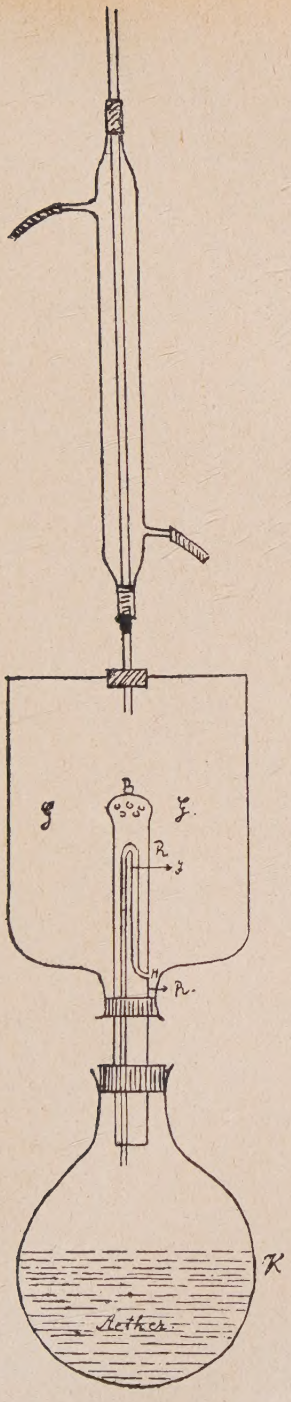
Wenn wir so im Laufe unserer Untersuchungen auf so mancherlei Widersprüche sonst ganz einwandfreier Autoren gestossen sind, wenn wir uns s. B. vergeblich um eine Gewinnung des Kinoins abgemüht haben, so ist das nicht zuletzt darauf zurückzuführen, dass man nicht wusste ob man die richtige Kinosorte verarbeitet hat, dass man sich also auf die Herkunft der Droge nicht verlassen konnte.

Mit Recht verlangt man daher gerade in der letzten Zeit, z. B. *K. Dieterich*, dass nur vom Stammbaum direkt entnommene Proben zu chemischen Untersuchungen verwendet werden.

Bis die Harze als Handelsprodukte in unsere Hände kommen, schreibt *K. Dieterich*, haben sie schon drei Stadien der Veränderung durchgemacht.

Das noch im Baum befindliche Sekret wird als erstes Stadium eine weit andere Zusammensetzung haben, als nach dem Austritt an Luft und Licht, wo schon die Erhärtung, die Farbenveränderung den Wechsel der Zusammensetzung dokumentiert. Die folgenden Manipulationen bei der Gewinnung dieser Produkte: Schmelzen, Schwelen bringen dann noch weitere Veränderungen hervor, die die Harze des Handels nur mehr als sekundäre und tertiäre Gemische in unsere Hände gelangen lassen.


D
γ
y
x
E
E
S
B


B
R
R.
K
Aether

Lebenslauf.

Ich, Hans Thoma, protestantischer Konfession, wurde geboren am 8. September 1878 zu Schweinfurt a. Main als Sohn des Mechanikers Michael Thoma und seiner Ehefrau Katharina geb. Neubert. Nach Besuch der Volksschule zu Schweinfurt kam ich an das humanistische Gymnasium daselbst, welches ich im Jahre 1898 absolvierte.

Im Wintersemester 1898/99 wurde ich an der kgl. Universität Würzburg als Studierender der Chemie immatrikuliert und blieb daselbst vorerst zwei Semester, Wintersemester 1898/99 und Sommersemester 1899. Im Herbst 1899 bezog ich die Universität Berlin, begab mich aber im darauffolgendem Sommersemester 1900 wieder nach Würzburg, wo ich bis ans Ende meiner Studienzeit verblieb. November 1901 bestand ich das Verbandsexamen, 1902 legte ich die Prüfung für das Lehramt der beschreibenden Naturwissenschaften und Oktober 1903 die Prüfung für das Lehramt der Chemie ab. Für das letztere Examen habe ich November 1902 auf Veranlassung des Herrn Prof. Dr. Medicus beiliegende Arbeit als Relationsarbeit begonnen.

Meine akademischen Lehrer waren: Beckenkamp, Boveri, Hantzsch, Kraus, Medicus, Röntgen, Wien, Wislicenus, Klein, Markwald, Schulze.

Allen meinen hochverehrten Lehrern sage ich an dieser Stelle meinen aufrichtigen Dank.